

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. August 2005 (11.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/073179 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07C 253/34**,  
255/07

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/000726

(22) Internationales Anmeldedatum:  
26. Januar 2005 (26.01.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 004 721.9 29. Januar 2004 (29.01.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **JUNGKAMP, Tim**  
[DE/BE]; Magnoliaaan 19, B-2950 Kapellen (BE). **BAU-**  
**MANN, Robert** [DE/DE]; E 7, 23, 68159 Mannheim  
(DE). **BARTSCH, Michael** [DE/DE]; Konrad-Ade-  
nauer-Str. 38, 67433 Neustadt (DE). **HADERLEIN,**  
**Gerd** [DE/DE]; Hochgewanne 93a, 67269 Grünstadt  
(DE). **LUYKEN, Hermann** [DE/DE]; Brüsseler Ring 34,  
67069 Ludwigshafen (DE). **SCHEIDEL, Jens** [DE/DE];  
Büttemer Weg 12, 69493 Hirschberg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF Aktiengesellschaft**;  
67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE SEPARATION OF PENTENENITRILE ISOMERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR TRENNUNG VON PENTENNITRIL-ISOMEREN

(57) Abstract: A method for the separation of material mixtures of pentenenitrile isomers is disclosed, whereby at least one isomer of the mixture is enriched and the separation of the material mixture of pentenenitrile mixtures is carried out by distillation at reduced pressure.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Auftrennung von Stoffgemischen isomerer Pentennitrile, bei dem mindestens ein Isomer aus dem Gemisch abgereichert wird, wobei die Auftrennung der Stoffgemische isomerer Pentennitrile destillativ unter vermindertem Druck erfolgt.



WO 2005/073179 A1

## Verfahren zur Trennung von Pentennitril-Isomeren

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung von Stoffgemischen isomerer Pentennitrile.

Adipodinitril, ein wichtiges Intermediat in der Nylonproduktion, wird durch zweifache Hydrocyanierung von 1,3-Butadien hergestellt. Dabei wird in einer ersten Hydrocyanierung 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff in Gegenwart von Nickel(0), das mit Phosphorliganden stabilisiert ist, zu 3-Pentennitril umgesetzt. Nebenkomponenten dieser ersten Hydrocyanierung sind im Wesentlichen 2-Methyl-3-butennitril, 2-Pentennitrile, 2-Methyl-2-butennitrile, C<sub>9</sub>-Nitrile, Methylglutarnitril und 4-Vinylcyclohexen. In einer zweiten Hydrocyanierung wird anschließend 3-Pentennitril mit Cyanwasserstoff zu Adipodinitril ebenfalls an einem Nickel-Katalysator, allerdings unter Zusatz einer Lewis-Säure umgesetzt. Auch in dieser zweiten Hydrocyanierung erhält man ein Gemisch aus den Edukt- und Produktnitrilen sowie den oben genannten Nebenkomponenten.

Die in diesen zwei Umsetzungen auftretenden komplexen Gemische müssen zur Durchführung eines wirtschaftlich attraktiven Verfahrens zur Herstellung von Adipodinitril voneinander getrennt werden. Aus den bekannten Verfahren zur Herstellung von Adipodinitril durch Hydrocyanierung von 1,3-Butadien und anschließender Umsetzung des hieraus resultierenden 3-Pentennitrils mit einem weiteren Molekül Cyanwasserstoff ist nicht bekannt, wie die komplexen Stoffgemische, insbesondere im Hinblick auf die Trennung von Pentennitril-Isomeren, aufgetrennt werden.

Wie in DE 100 49 265 beschrieben, bereitet die destillative Auftrennung von Pentennitril-Isomeren erhebliche Probleme, da die relative Flüchtigkeit  $\alpha$  der Pentennitril-Isomere bei Normaldruck im Bereich von 1,0 bis 2,0 und für eine Reihe von Isomerenpaare im Bereich von 1,0 bis 1,5 liegt. Unter der relativen Flüchtigkeit  $\alpha$  versteht man dabei den Quotienten der Dampfdrücke zweier Substanzen, wobei man den Dampfdruck der Substanz mit dem höheren Dampfdruck in den Zähler des Quotienten nimmt.

Pentennitril-Isomerenpaar	Relative Flüchtigkeit bei Normaldruck
2-Methyl-3-butennitril / trans-3-Pentennitril	1,72
cis-2-Pentennitril / trans-3-Pentennitril	1,55
(E)-2-Methyl-2-butennitril / trans-3-Pentennitril	1,19
2-Methyl-3-butennitril / (Z)-2-Methyl-2-butennitril	1,12

Die destillative Trennung der genannten Spezies ist, da die relative Flüchtigkeit bei Normaldruck höher als 1,0 ist, zwar realisierbar, führt aber bei der Ausübung zu einem erheblichen technischen Aufwand und Energieverbrauch.

- 5 Zur Umgehung einer Trennung von trans-3-Pentennitril und trans-2-Pentennitril wird beispielsweise in US 3,526,654, US 3,564,040, US 3,852,325 und US 3,852,327 vorgeschlagen, die destillativ schlecht abtrennbaren Pentennitril-Isomere katalytisch in solche umzuwandeln, die sich leicht destillativ abtrennen lassen.
- 10 Nachteilig hierbei ist, dass die katalytische Isomerisierung durch Bildung von unerwünschten Isomeren oder Oligomeren zu Verlusten an Wertprodukten führt.

- Zur Umgehung einer Trennung von (Z)-2-Methyl-2-butennitril und 2-Methyl-3-butennitril sowie trans-2-Pentennitril und trans-3-Pentennitril wird in US 3,865,865 vorgeschlagen,
- 15 das Nitrilgemisch mit wässriger Sulfittlösung zu behandeln, jeweils unter Erhalt einer wässrigen Phase, enthaltend die jeweiligen Bisulfit-Addukte der konjugierten Nitrile (Z)-2-Methyl-2-butennitril bzw. trans-2-Pentennitril und einer an diesen Nitrilen abgereicherten organischen Phase. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass die erhaltene organische Phase vor der Weiterverwendung in Hydrocyanierungsreaktionen unter
- 20 Verwendung von Nickel(0)-Katalysatoren mit Phosphor(III)-haltigen Liganden erst vollständig von Wasser befreit werden muss, da ansonsten die Phosphor(III)-haltigen Liganden irreversibel hydrolysiert und damit inaktiviert werden. Weiterhin nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass die erhaltenen Bisulfit-Addukte zwecks Weiterverwendung der konjugierten Nitrile, wie in US 3,865,865 beschrieben, nur unter drastischen Bedin-
- 25 gungen und nur mit mäßiger Ausbeute zurückspaltbar sind.

- Zur Verbesserung der Trennbarkeit wird in DE 100 49 265 vorgeschlagen, durch Zusatz von flüssigen Verdünnungsmittel wie Wasser durch Extraktivdestillation die Abtrennbarkeit zu erhöhen. Auch dieses Verfahren hat den Nachteil, dass die erhaltenen
- 30 Nitrilströme bei einer Weiterverarbeitung erst vom flüssigen Verdünnungsmittel, insbesondere Wasser, vollständig befreit werden müssen.

- Der vorliegenden Erfindung liegt demnach die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das die destillative Auftrennung von Pentennitril-Isomeren, die bei Normal-
- 35 druck eine relative Flüchtigkeit  $\alpha$  im Bereich von 1,0 bis 2,0 aufweisen, auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

- Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Auftrennung von Stoffgemischen isomerer Pentennitrile, bei dem mindestens ein Isomer aus dem Ge-
- 40 misch abgereichert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Auftrennung der Stoffgemische isomerer Pentennitrile destillativ unter vermindertem Druck erfolgt.

5 In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise mindestens zwei unterschiedliche Isomere aufgetrennt.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich vorzugsweise für Mischungen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus

- 10 - Mischungen, enthaltend 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril,
- Mischungen, enthaltend 2-Methyl-3-butennitril und (Z)-2-Methyl-2-butennitril,
- Mischungen, enthaltend cis-2-Pentennitril und 3-Pentennitril und
- 15 - Mischungen, enthaltend (E)-2-Methyl-2-butennitril und 3-Pentennitril.

Unter dem Begriff 3-Pentennitril werden im Sinne der vorliegenden Erfindung trans-3-Pentennitril oder Mischungen, die trans-3-Pentennitril und gegebenenfalls cis-3-Pentennitril und 4-Pentennitril enthalten, verstanden.

20

Die Hydrocyanierung von Butadien zu 3-Pentennitril und seinen Mischungen mit 2-Methyl-3-butennitril werden in Gegenwart eines Nickel(0)-Katalysators durchgeführt.

25

Bei den Ni(0)-Katalysatoren handelt es sich um Komplexe, die phosphorhaltige Liganden und/oder freie phosphorhaltige Liganden enthalten, bevorzugt um homogen gelöste Nickel(0)-Komplexe.

30

Die phosphorhaltigen Liganden der Nickel(0)-Komplexe und die freien phosphorhaltigen Liganden sind vorzugsweise ausgewählt aus mono- oder bidentaten Phosphinen, Phosphiten, Phosphiniten und Phosphoniten.

35 Diese phosphorhaltigen Liganden weisen vorzugsweise die Formel I auf:



Unter Verbindung I wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

40

Erfindungsgemäß sind  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung. Falls alle der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für Einzelbindungen stehen, so stellt Verbindung I ein Phosphin der Formel  $P(R^1R^2R^3)$  mit den für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

Falls zwei der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für Einzelbindungen stehen und eine für Sauerstoff, so stellt Verbindung I ein Phosphinit der Formel  $P(OR^1)(R^2)(R^3)$  oder  $P(R^1)(OR^2)(R^3)$  oder  $P(R^1)(R^2)(OR^3)$  mit den für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  weiter unten genannten Bedeutungen dar.

Falls eine der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für eine Einzelbindung steht und zwei für Sauerstoff, so stellt Verbindung I ein Phosphonit der Formel  $P(OR^1)(OR^2)(R^3)$  oder  $P(R^1)(OR^2)(OR^3)$  oder  $P(OR^1)(R^2)(OR^3)$  mit den für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

In einer bevorzugten Ausführungsform sollten alle der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für Sauerstoff stehen, so dass Verbindung I vorteilhaft ein Phosphit der Formel  $P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$  mit den für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  weiter unten genannten Bedeutungen darstellt.

Erfindungsgemäß stehen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  unabhängig voneinander für gleiche oder unterschiedliche organische Reste. Als  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  kommen unabhängig voneinander Alkylreste, vorzugsweise mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Aryl-Gruppen, wie Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, oder Hydrocarbyl, vorzugsweise mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie 1,1'-Biphenol, 1,1'-Binaphthol in Betracht. Die Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  können miteinander direkt, also nicht allein über das zentrale Phosphor-Atom, verbunden sein. Vorzugsweise sind die Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  nicht miteinander direkt verbunden.

In einer bevorzugten Ausführungsform kommen als Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl und p-Tolyl in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  Phenyl-Gruppen sein.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  o-Tolyl-Gruppen sein.

Als besonders bevorzugte Verbindungen I können solche der Formel I a



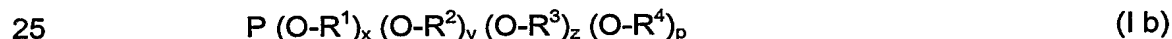
- eingesetzt werden, wobei w, x, y und z eine natürliche Zahl bedeuten, und folgende Bedingungen gelten:  $w + x + y + z = 3$  und  $w, z \leq 2$ .

Solche Verbindungen I a sind z.B. (p-Tolyl-O-)(Phenyl-O)<sub>2</sub>P, (m-Tolyl-O-)(Phenyl-O)<sub>2</sub>P, (o-Tolyl-O-)(Phenyl-O)<sub>2</sub>P, (p-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(Phenyl-O)P, (m-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(Phenyl-O)P, (o-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(Phenyl-O)P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O)(Phenyl-O)P, (o-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O)(Phenyl-O)P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O)(Phenyl-O)P, (p-Tolyl-O-)<sub>3</sub>P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O)<sub>2</sub>P, (o-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O)<sub>2</sub>P, (m-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(p-Tolyl-O)P, (o-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(p-Tolyl-O)P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O)P, (m-Tolyl-O-)<sub>3</sub>P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O-)<sub>2</sub>P (o-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(m-Tolyl-O)P, oder Gemische solcher Verbindungen.

- Gemische enthaltend (m-Tolyl-O)<sub>3</sub>P, (m-Tolyl-O)<sub>2</sub>(p-Tolyl-O)P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O)<sub>2</sub>P und (p-Tolyl-O)<sub>3</sub>P kann man beispielsweise durch Umsetzung eines Gemisches enthaltend m-Kresol und p-Kresol, insbesondere im Molverhältnis 2 : 1, wie es bei der destillativen Aufarbeitung von Erdöl anfällt, mit einem Phosphortrihalogenid, wie Phosphortrichlorid, erhalten.

20

In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform kommen als phosphorhaltige Liganden die in der DE-A 199 53 058 näher beschriebenen Phosphite der Formel I b in Betracht:



mit

- R<sup>1</sup>: aromatischer Rest mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsubstituenten in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, anellierten aromatischen System,

35

- R<sup>2</sup>: aromatischer Rest mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsubstituenten in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem

40

aromatischen System verbindet, anellierten aromatischen System, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt,

5      $R^3$ : aromatischer Rest mit einem  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylsubstituenten in p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt,

10

$R^4$ : aromatischer Rest, der in o-, m- und p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, andere als die für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  definierten Substituenten trägt, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt,

15

x: 1 oder 2,

20     y, z, p: unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 mit der Maßgabe, dass  $x+y+z+p = 3$ .

Bevorzugte Phosphite der Formel I b sind der DE-A 199 53 058 zu entnehmen. Als Rest  $R^1$  kommen vorteilhaft o-Tolyl-, o-Ethyl-phenyl-, o-n-Propyl-phenyl-, o-Isopropyl-phenyl-, o-n-Butyl-phenyl-, o-sek-Butyl-phenyl-, o-tert-Butyl-phenyl-, (o-Phenyl)-Phenyl- oder 1-Naphthyl- Gruppen in Betracht.

25

Als Rest  $R^2$  sind m-Tolyl-, m-Ethyl-phenyl-, m-n-Propyl-phenyl-, m-Isopropyl-phenyl-, m-n-Butyl-phenyl-, m-sek-Butyl-phenyl-, m-tert-Butyl-phenyl-, (m-Phenyl)-Phenyl- oder 2-Naphthyl- Gruppen bevorzugt.

30

Als Rest  $R^3$  kommen vorteilhaft p-Tolyl-, p-Ethyl-phenyl-, p-n-Propyl-phenyl-, p-Isopropyl-phenyl-, p-n-Butyl-phenyl-, p-sek-Butyl-phenyl-, p-tert-Butyl-phenyl- oder (p-Phenyl)-Phenyl-Gruppen in Betracht.

35     Rest  $R^4$  ist bevorzugt Phenyl. Vorzugsweise ist p gleich null. Für die Indizes x, y, z und p in Verbindung I b ergeben sich folgende Möglichkeiten:

x	y	z	p
1	0	0	2
1	0	1	1
1	1	0	1
2	0	0	1
1	0	2	0
1	1	1	0
1	2	0	0
2	0	1	0
2	1	0	0

Bevorzugte Phosphite der Formel I b sind solche, in denen p gleich null ist sowie R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus o-Isopropyl-phenyl, m-Tolyl und p-Tolyl, und R<sup>4</sup> Phenyl ist.

Besonders bevorzugte Phosphite der Formel I b sind solche, in denen R<sup>1</sup> der o-Isopropyl-phenyl-Rest, R<sup>2</sup> der m-Tolylrest und R<sup>3</sup> der p-Tolylrest ist mit den in der vorstehenden Tabelle genannten Indizes; außerdem solche, in denen R<sup>1</sup> der o-Tolylrest, R<sup>2</sup> der m-Tolylrest und R<sup>3</sup> der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; weiterhin solche, in denen R<sup>1</sup> der 1-Naphthylrest, R<sup>2</sup> der m-Tolylrest und R<sup>3</sup> der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; außerdem solche, in denen R<sup>1</sup> der o-Tolylrest, R<sup>2</sup> der 2-Naphthylrest und R<sup>3</sup> der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; und schließlich solche, in denen R<sup>1</sup> der o-Isopropyl-phenyl-Rest, R<sup>2</sup> der 2-Naphthylrest und R<sup>3</sup> der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; sowie Gemische dieser Phosphite.

Phosphite der Formel I b können erhalten werden, indem man

- a) ein Phosphortrihalogenid mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R<sup>1</sup>OH, R<sup>2</sup>OH, R<sup>3</sup>OH und R<sup>4</sup>OH oder deren Gemische umgesetzt unter Erhalt eines Dihalogenophosphorigsäuremonoesters,
- b) den genannten Dihalogenophosphorigsäuremonoester mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R<sup>1</sup>OH, R<sup>2</sup>OH, R<sup>3</sup>OH und R<sup>4</sup>OH oder deren Gemische umgesetzt unter Erhalt eines Monohalogenophosphorigsäurediesters und
- c) den genannten Monohalogenophosphorigsäurediester mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R<sup>1</sup>OH, R<sup>2</sup>OH, R<sup>3</sup>OH und R<sup>4</sup>OH oder deren

Gemische umgesetzt unter Erhalt eines Phosphits der Formel I b.

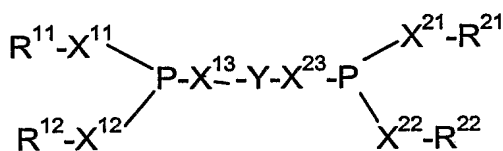
Die Umsetzung kann in drei getrennten Schritten durchgeführt werden. Ebenso können zwei der drei Schritte kombiniert werden, also a) mit b) oder b) mit c). Alternativ können alle der Schritte a), b) und c) miteinander kombiniert werden.

Dabei kann man geeignete Parameter und Mengen der Alkohole ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $R^1OH$ ,  $R^2OH$ ,  $R^3OH$  und  $R^4OH$  oder deren Gemische durch einige einfache Vorversuche leicht ermitteln.

Als Phosphortrihalogenid kommen grundsätzlich alle Phosphortrihalogenide, vorzugsweise solche, in denen als Halogenid Cl, Br, I, insbesondere Cl, eingesetzt wird, sowie deren Gemische in Betracht. Es können auch Gemische verschiedener gleich oder unterschiedlich halogensubstituierter Phosphine als Phosphortrihalogenid eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist  $PCl_3$ . Weitere Einzelheiten zu den Reaktionsbedingungen bei der Herstellung der Phosphite I b und zur Aufarbeitung sind der DE-A 199 53 058 zu entnehmen.

Die Phosphite I b können auch in Form eines Gemisches verschiedener Phosphite I b als Ligand verwendet werden. Ein solches Gemisch kann beispielsweise bei der Herstellung der Phosphite I b anfallen.

Es ist allerdings bevorzugt, dass der phosphorhaltige Ligand mehrzählig, insbesondere zweizählig ist. Daher weist der verwendete Ligand vorzugsweise die Formel II



(II)

auf, worin bedeuten

- |    |  |  |
|----|--|--|
| 30 | $X^{11}, X^{12}, X^{13}, X^{21}, X^{22}, X^{23}$ | unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung   |
|    | $R^{11}, R^{12}$                                 | unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste  |
| 35 | $R^{21}, R^{22}$                                 | unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste, |

Y

Brückengruppe

Unter Verbindung II wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel ver-  
standen.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform können  $X^{11}$ ,  $X^{12}$ ,  $X^{13}$ ,  $X^{21}$ ,  $X^{22}$ ,  $X^{23}$  Sauerstoff darstellen. In einem solchen Fall ist die Brückengruppe Y mit Phosphit-Gruppen verknüpft.

10

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können  $X^{11}$  und  $X^{12}$  Sauerstoff und  $X^{13}$  eine Einzelbindung oder  $X^{11}$  und  $X^{13}$  Sauerstoff und  $X^{12}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  und  $X^{13}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphonits ist. In einem solchen Fall können  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff oder  $X^{21}$  und  $X^{22}$  Sauerstoff und  $X^{23}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff und  $X^{22}$  eine Einzelbindung oder  $X^{23}$  Sauerstoff und  $X^{21}$  und  $X^{22}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$  Sauerstoff und  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphonits, Phosphinitis oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphonits, sein kann.

20

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können  $X^{13}$  Sauerstoff und  $X^{11}$  und  $X^{12}$  eine Einzelbindung oder  $X^{11}$  Sauerstoff und  $X^{12}$  und  $X^{13}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  und  $X^{13}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphonits ist. In einem solchen Fall können  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff oder  $X^{21}$  Sauerstoff und  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$  Sauerstoff und  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphinitis oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphinitis, sein kann.

30

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  und  $X^{13}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  und  $X^{13}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphins ist. In einem solchen Fall können  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff oder  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphins, sein kann.

35

Als Brückengruppe Y kommen vorzugsweise substituierte, beispielsweise mit  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen in Betracht, vorzugsweise solche mit 6 bis

40

20 Kohlenstoffatomen im aromatischen System, insbesondere Pyrocatechol, Bis(phenol) oder Bis(naphthol).

5 Die Reste  $R^{11}$  und  $R^{12}$  können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste  $R^{11}$  und  $R^{12}$  Arylreste, vorzugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen.

10

Die Reste  $R^{21}$  und  $R^{22}$  können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste  $R^{21}$  und  $R^{22}$  Arylreste, vorzugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen.

15

Die Reste  $R^{11}$  und  $R^{12}$  können einzeln oder verbrückt sein. Auch die Reste  $R^{21}$  und  $R^{22}$  können einzeln oder verbrückt sein. Die Reste  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{21}$  und  $R^{22}$  können alle einzeln, zwei verbrückt und zwei einzeln oder alle vier verbrückt sein in der beschriebenen Art.

20

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,723,641 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV und V in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,696 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI und VII, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 31 eingesetzten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,821,378 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV und XV, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 73 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

25

30

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,695 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V und VI, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 6 eingesetzten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,981,772 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII und XIV, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 66 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

35

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,127,567 genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 29 eingesetzten Verbindungen

40

in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,020,516 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX und X, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 33 eingesetzten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,959,135  
5 genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 13 eingesetzten Verbindungen in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,847,191 genannten Verbindungen der Formel I, II und III in Betracht. In einer besonders bevorzug-  
10 ten Ausführungsform kommen die in US 5,523,453 genannten Verbindungen, insbesondere die dort in Formel 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 und 21 dargestellten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 01/14392 genannten Verbindungen, vorzugsweise die dort in Formel V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XXI, XXII,  
15 XXIII dargestellten Verbindungen, in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 98/27054 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/13983 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders  
20 bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/64155 genannten Verbindungen in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 100 380 37 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders  
25 bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 100 460 25 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 101 502 85 genannten Verbindungen in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 101 502 86 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders  
30 bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 102 071 65 genannten Verbindungen in Betracht. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen die in der US  
35 2003/0100442 A1 genannten phosphorhaltigen Chelatliganden in Betracht.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen die in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung Aktenzeichen  
40 DE 103 50 999.2 vom 30.10.2003 genannten phosphorhaltigen Chelatliganden in Betracht.

Die beschriebenen Verbindungen I, I a, I b und II sowie deren Herstellung sind an sich bekannt. Als phosphorhaltiger Ligand können auch Mischungen, enthaltend mindestens zwei der Verbindungen I, I a, I b und II, eingesetzt werden.

5

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der phosphorhaltige Ligand des Nickel(0)-Komplexes und/oder der freie phosphorhaltige Ligand ausgewählt aus Tritolylphosphit, bidentaten phosphorhaltigen Chelatliganden, sowie den Phosphiten der Formel I b

10



15

worin  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus o-Isopropyl-phenyl, m-Tolyl und p-Tolyl,  $R^4$  Phenyl ist; x gleich 1 oder 2 ist, und y, z, p unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sind mit der Maßgabe, dass  $x+y+z+p = 3$  ist; und deren Mischungen.

20

Die gewünschten Produkte dieser Hydrocyanierung, die zur Herstellung von Adipodinitril verwendet werden können, sind trans-3-Pentennitril, cis-3-Pentennitril und 4-Pentennitril, die im Sinne der vorliegenden Erfindung als 3-Pentennitril bezeichnet werden.

25

Das in der Hydrocyanierung je nach Katalysatorsystem in mindestens zweistelligen Prozentmengen, bezogen auf die Summe aller gebildeten Pentennitrilisomere, anfallende 2-Methyl-3-butenitril muss vor der Weiterverarbeitung des Hydrocyanierungsaustrages allerdings abgetrennt werden. Die Spezifikation zur Abreicherung von 2-Methyl-3-butenitril in dem 3-Pentennitril ist scharf und muss eingehalten werden, weil in der nachfolgenden Hydrocyanierung aus 2-Methyl-3-butenitril Methylglutarnitril (MGN), ein unerwünschtes Nebenprodukt der Adipodinitrilproduktion, entstehen würde. Der apparative Aufwand und der Energiebedarf zur nahezu vollständigen Abtrennung von 2-Methyl-3-butenitril von 3-Pentennitril ist jedoch sehr hoch und wird durch die relative Flüchtigkeit, definiert als Verhältnis der Dampfdrücke dieser beiden Stoffe, bestimmt, die bei Normaldruck ca. 1,7 beträgt, abgeleitet aus den bekannten Normalsiedepunkten von 416,8 K für trans-3-Pentennitril und 396,1 K für 2-Methyl-3-butenitril. Erfindungsgemäß wurde gefunden, dass die relative Flüchtigkeit von 2-Methyl-3-butenitril und 3-Pentennitril bei Drücken unterhalb des Normaldrucks ansteigt.

30

35

Demgemäß ist das erfindungsgemäße Verfahren in einer **Ausführungsform I** zur Auftrennung von Mischungen, die 2-Methyl-3-butenitril und 3-Pentennitril enthalten, bestimmt. Diese Mischungen werden vorzugsweise bei einer Umsetzung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff an einem Hydrocyanierungskatalysator erhalten, wobei der Hydrocyanierungsaustrag üblicherweise einen Anteil von in der Hydrocyanierung nicht umgesetztem 1,3-Butadien enthält, das durch geeignete Verfahren zumindest

40

teilweise abgetrennt werden kann und wobei der in dem auf diese Weise erhaltenen Produktstrom enthaltene Katalysatoranteil durch geeignete Verfahren abgetrennt werden kann. Diesbezügliche Verfahren sind beispielsweise in der DE-A-102 004 004 720 und der DE-A-102 004 004 724 beschrieben. Eine Abtrennung des nicht umgesetzten 1,3-Butadiens und des Katalysatoranteils ist jedoch nicht zwingend erforderlich.

Die Mischung, die 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril enthält, weist vorzugsweise einen Anteil an 2-Methyl-3-butennitril in der Mischung von 0,1 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 10 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Pentennitrilisomere in der Mischung, auf. Der Anteil an 3-Pentennitril in dieser Mischung beträgt vorzugsweise 0,1 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 10 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Pentennitrilisomere in der Mischung.

Die Trennung der Mischung, die 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril enthält, kann in jeder geeigneten, dem Fachmann bekannten Vorrichtung durchgeführt werden. Für die Destillation geeignet sind Apparaturen, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4.Ed., Vol. 8, John Wiley & Sons, New York, 1996, Seite 334-348 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen, Füllkörperkolonnen, die auch als Trennwandkolonnen betrieben werden können. Diese Destillationsvorrichtungen sind jeweils mit geeigneten Vorrichtungen zur Verdampfung ausgerüstet, wie Fallfilmverdampfer, Dünnschichtverdampfer, Mehrphasenwendelrohrverdampfer, Naturumlaufverdampfer oder Zwangsumlaufentspannungsverdampfer sowie mit Vorrichtungen zur Kondensation des Brüdenstroms ausgerüstet. Die Destillation kann man in mehreren, wie 2 oder 3 Apparaturen, vorzugsweise in einer einzigen Apparatur durchführen. Die Destillation kann zudem einstufig im Sinne einer Teilverdampfung des Zulaufstroms erfolgen.

Die Anzahl der theoretischen Böden in der Destillationskolonne beträgt vorzugsweise 0 bis 100, besonders bevorzugt 1 bis 60, insbesondere 10 bis 40. Das Rücklaufverhältnis  $m(\text{Kopfabzug}) / m(\text{Rücklauf auf Kolonne})$  beträgt vorzugsweise 0,01 bis 100, besonders bevorzugt 0,1 bis 10, insbesondere 0,2 bis 5. Der Zulauf in die Destillationskolonne kann flüssig oder gasförmig erfolgen. Der Zulauf in die Rektifikationskolonne kann in den Sumpf oder auf den Kopf der Kolonne erfolgen. Bevorzugt erfolgt der Zulauf auf die Höhe der Kolonne, die 1 bis 99 %, besonders bevorzugt 5 bis 90 %, insbesondere 10 bis 80 %, der Gesamtstufenzahl der Kolonne entspricht, jeweils vom Boden der Kolonne an gerechnet.

Die Destillation der Mischung, enthaltend 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril, erfolgt vorzugsweise bei einem Druck von 0,001 bis 1 bar, besonders bevorzugt 0,01 bis

0,5 bar, insbesondere 0,05 bis 0,2 bar. Die Destillation wird vorzugsweise so durchgeführt, dass die Temperatur im Sumpf 20 bis 200 °C, besonders bevorzugt 30 bis 150 °C, insbesondere 50 bis 100 °C, beträgt. Die Destillation wird so durchgeführt, dass die Temperatur am Kopf vorzugsweise -15 bis 200 °C, besonders bevorzugt 0 bis 100 °C, insbesondere 20 bis 50 °C, beträgt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die zuvor genannten Temperaturbereiche sowohl im Sumpf, als auch am Kopf der Destillationsvorrichtung erreicht.

An der Destillationsvorrichtung wird am Kopf eine an 2-Methyl-3-butenitril gegenüber dem Zulaufstrom angereicherte Mischung erhalten. Über Sumpf der Destillationsvorrichtung wird eine an 3-Pentennitril gegenüber dem Zulaufstrom angereicherte Mischung erhalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft in einer **Ausführungsform II** die Auftrennung von Mischungen, die 2-Methyl-3-butenitril und (Z)-2-Methyl-2-butenitril enthalten.

Wie bereits oben beschrieben, wird in einem Hydrocyanierungsverfahren zur Herstellung von Adipodinitril zunächst 1,3-Butadien zu 3-Pentennitril hydrocyaniert. Dabei wird als Nebenprodukt 2-Methyl-3-butenitril erhalten. Dieses wird, wie in Ausführungsform I der vorliegenden Erfindung beschrieben, vorzugsweise vor einem zweiten Hydrocyanierungsschritt aus dem Reaktionsstrom abgetrennt. Das abgetrennte 2-Methyl-3-butenitril kann innerhalb eines integrierten Verfahrens zur Hydrocyanierung von 1,3-Butadien in zusätzlichen Verfahrensschritten zum Wertprodukt 3-Pentennitril isomerisiert werden. Während dieser Isomerisierung entsteht als Nebenprodukt (Z)-2-Methyl-2-butenitril, das von dem 2-Methyl-3-butenitril bei der Aufarbeitung des Isomerisierungsaustrags abgetrennt werden sollte, um Aufpegelungen im Verfahren bei Rückführung von 2-Methyl-3-butenitril in den Isomerisierungsschritt zu vermeiden.

(Z)-2-Methyl-2-butenitril ist von 2-Methyl-3-butenitril bei Normaldruck wegen nahezu gleicher Siedepunkte destillativ nicht mit wirtschaftlichem Aufwand trennbar. Der apparative Aufwand und der Energiebedarf zur Abreicherung von (Z)-2-Methyl-2-butenitril aus Mischungen, die 2-Methyl-3-butenitril enthalten, ist extrem hoch und wird durch die relative Flüchtigkeit, definiert als Verhältnis der Dampfdrücke dieser beiden Stoffe bestimmt, die bei Normaldruck ca. 1,1 beträgt, abgeleitet aus den bekannten Normal-siedepunkten von 392,1 K für (Z)-2-Methyl-3-butenitril und 396,1 K für 2-Methyl-3-butenitril. Erfindungsgemäß wurde gefunden, dass die relative Flüchtigkeiten von (Z)-2-Methyl-2-butenitril und 2-Methyl-3-butenitril bei Drücken unterhalb des Normaldrucks ansteigen, so dass eine Abtrennung von (Z)-2-Methyl-2-butenitril aus Mischungen, die 2-Methyl-3-butenitril enthalten, im Vakuum mit wirtschaftlichem Aufwand möglich ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist somit vorzugsweise auch zur Trennung von Mischungen geeignet, die 2-Methyl-3-butennitril und (Z)-2-Methyl-2-butennitril enthalten, und beispielsweise aus einer Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril stammen.

5

Die Isomerisierung wird vorzugsweise in Gegenwart eines Systems, enthaltend

a) Nickel(0),

10 b) eine Nickel(0) als Ligand komplexierende, dreibindigen Phosphor enthaltende Verbindung und

c) eine Lewis-Säure

15 durchgeführt.

Die Herstellung der Nickel(0) enthaltenden Katalysatorsysteme kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen.

20 Als Liganden für den Isomerisierungskatalysator können die gleichen phosphorhaltigen Liganden wie für die oben beschriebene Hydrocyanierung verwendet werden.

Weiterhin kann das System eine Lewis-Säure enthalten.

25 Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter einer Lewis-Säure eine einzelne Lewis-Säure, wie auch ein Gemisch aus mehreren, wie zwei, drei oder vier Lewis-Säuren, verstanden.

Als Lewis-Säure kommen dabei anorganische oder organische Metall-Verbindungen in Betracht, in denen das Kation ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Scandium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer, Zink, Bor, Aluminium, Yttrium, Zirkonium, Niob, Molybdän, Cadmium, Rhenium und Zinn. Beispiele umfassen ZnBr<sub>2</sub>, Znl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, CuCl<sub>2</sub>, CuCl, Cu(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, Col<sub>2</sub>, FeI<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>3</sub>, CITi(O-i-Propyl)<sub>3</sub>, MnCl<sub>2</sub>, ScCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>,  
30 (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)AlCl<sub>2</sub>, (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>AlCl, (i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>AlCl, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)AlCl<sub>2</sub>, ReCl<sub>5</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, NbCl<sub>5</sub>, VCl<sub>3</sub>, CrCl<sub>2</sub>, MoCl<sub>5</sub>, YCl<sub>3</sub>, CdCl<sub>2</sub>, LaCl<sub>3</sub>, Er(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Yb(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, SmCl<sub>3</sub>, B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, TaCl<sub>5</sub>, wie beispielsweise in US 6,127,567, US 6,171,996 und US 6,380,421 beschrieben. Weiterhin kommen in Betracht Metallsalze, wie ZnCl<sub>2</sub>, Col<sub>2</sub> und SnCl<sub>2</sub> und organometallische Verbindungen, wie RAlCl<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>AlCl, RSnO<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub> und R<sub>3</sub>B, wobei R eine  
35 Alkyl- oder Aryl-Gruppe ist, wie beispielsweise in US 3,496,217, US 3,496,218 und US  
40

4,774,353 beschrieben. Weiterhin können gemäß US 3,773,809 als Promotor ein Metall in kationischer Form, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zink, Cadmium, Beryllium, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Erbium, Germanium, Zinn, Vanadium, Niob, Scandium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Palladium, Thorium, Eisen und Kobalt, vorzugsweise Zink, Cadmium, Titan, Zinn, Chrom, Eisen und Kobalt, eingesetzt werden, wobei der anionische Teil der Verbindung ausgewählt sein kann aus der Gruppe bestehend aus Halogeniden, wie Fluorid, Chlorid, Bromid und Jodid, Anionen niedriger Fettsäuren mit von 2 bis 7 Kohlenstoffatomen,  $\text{HPO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_2^-$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OSO}_2^-$  oder  $\text{SO}_4^{2-}$ . Weiterhin sind aus US 3,773,809 als geeignete Promotoren Borhydride, Organoborhydride und Borsäureester der Formel  $\text{R}_3\text{B}$  und  $\text{B(OR)}_3$ , wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Aryl-Radikale mit zwischen 6 und 18 Kohlenstoff-Atomen, mit Alkyl-Gruppen mit 1 bis 7 Kohlenstoff-Atomen substituierte Aryl-Radikale und mit Cyano-substituierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 7 Kohlenstoff-Atomen substituierte Aryl-Radikale, vorteilhaft Triphenylbor, genannt. Weiterhin können, wie in US 4,874,884 beschrieben, synergistisch wirksame Kombinationen von Lewis-Säuren eingesetzt werden, um die Aktivität des Katalysatorsystems zu erhöhen. Geeignete Promotoren können beispielsweise aus der Gruppe bestehend aus  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{B(C}_6\text{H}_5)_3$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnX}$ , mit  $\text{X}=\text{CF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$  oder  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BCN}$  ausgewählt werden, wobei für das Verhältnis von Promotor zu Nickel ein Bereich von vorzugsweise etwa 1:16 bis etwa 50:1 genannt ist.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst der Begriff Lewis-Säure auch die in US 3,496,217, US 3,496,218, US 4,774,353, US 4,874,884, US 6,127,567, US 6,171,996 und US 6,380,421 genannten Promotoren.

Als besonders bevorzugte Lewis-Säuren kommen unter den genannten insbesondere Metallsalze, besonders bevorzugt Metallhalogenide, wie Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide, insbesondere Chloride, in Betracht, von denen wiederum Zinkchlorid, Eisen-(II)-Chlorid und Eisen-(III)-chlorid besonders bevorzugt sind.

Die Isomerisierung kann in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels, beispielsweise eines Kohlenwasserstoffs, wie Hexan, Heptan, Oktan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, beispielsweise eines Ethers, wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether, Anisol, beispielsweise eines Esters, wie Ethylacetat, Methylbenzoat, oder beispielsweise eines Nitrils, wie Acetonitril, Benzonitril, oder Gemischen solcher Verdünnungsmittel durchgeführt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommt eine Isomerisierung in Abwesenheit eines solchen flüssigen Verdünnungsmittels in Betracht.

Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Isomerisierung in nicht-oxidierend wirkender Atmosphäre, wie beispielsweise unter einer Schutzgasatmosphäre aus Stickstoff oder einem Edelgas, wie Argon, durchgeführt wird.

- 5 Die Trennung der Mischung, die (Z)-2-Methyl-2-butennitril und 2-Methyl-3-Butennitril enthält, kann in jeder geeigneten, dem Fachmann bekannten Vorrichtung durchgeführt werden. Für die Destillation geeignet sind Apparaturen, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4.Ed., Vol. 8, John Wiley & Sons, New York, 1996, Seite 334-348 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenboden-
- 10 kolonnen, Packungskolonnen, Füllkörperkolonnen, die auch als Trennwandkolonnen betrieben werden können. Diese Destillationsvorrichtungen sind jeweils mit geeigneten Vorrichtungen zur Verdampfung ausgerüstet, wie Fallfilmverdampfer, Dünnschichtverdampfer, Mehrphasenwendelrohrverdampfer, Naturumlaufverdampfer oder Zwangsumlaufentspannungsverdampfer sowie mit Vorrichtungen zur Kondensation des Brückenstroms ausgerüstet. Die Destillation kann man in mehreren, wie 2 oder 3 Apparaturen, vorzugsweise in einer einzigen Apparatur durchführen. Die Destillation kann zudem einstufig im Sinne einer Teilverdampfung des Zulaufstroms erfolgen.
- 15

- Die Anzahl der theoretischen Böden in der Destillationskolonne beträgt vorzugsweise 0
- 20 bis 100, besonders bevorzugt 1 bis 60, insbesondere 10 bis 40. Das Rücklaufverhältnis  $m(\text{Kopfabzug}) / m(\text{Rücklauf auf Kolonne})$  beträgt vorzugsweise 0,1 bis 500, besonders bevorzugt 1 bis 200, insbesondere 10 bis 100. Der Zulauf in die Destillationskolonne kann flüssig oder gasförmig erfolgen. Der Zulauf kann auf die gesamte Höhe der Kolonne erfolgen, bevorzugt erfolgt der Zulauf auf die Höhe der Kolonne, die 0 bis 90 %,
- 25 insbesondere 0 bis 50 %, der Gesamtstufenzahl der Kolonne entspricht, jeweils vom Boden der Kolonne an gerechnet.

- Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren gemäß Ausführungsform II verwendete Mischung weist vorzugsweise einen Anteil an 2-Methyl-3-butennitril in der Mischung von
- 30 0,1 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 10 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Pentennitrilisomere in der Mischung, auf. Der Anteil an (Z)-2-Methyl-2-butennitril in dieser Mischung beträgt vorzugsweise 0,1 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 90 Gew.-%, insbesondere 2 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Pentennitrilisomere in der Mischung.

- 35 Das erfindungsgemäße Verfahren gemäß Ausführungsform II wird vorzugsweise bei einem Druck von 0,001 bis 1,0 bar, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,5 bar, insbesondere 0,05 bis 0,2 bar, durchgeführt. Die Destillation wird so durchgeführt, dass die Temperatur im Sumpf vorzugsweise 20 bis 200 °C, besonders bevorzugt 30 bis 150 °C,
- 40 insbesondere 50 bis 100 °C, beträgt. Die Destillation wird so durchgeführt, dass die

Temperatur am Kopf vorzugsweise -15 bis 200 °C, besonders bevorzugt 0 bis 100 °C, insbesondere 20 bis 50 °C, beträgt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Temperaturbereiche sowohl im Sumpf, als auch am Kopf der Destillationskolonne eingehalten.

5

An der Destillationsvorrichtung wird am Kopf eine an 2-Methyl-3-butenitril gegenüber dem Zulaufstrom abgereichte Mischung erhalten. Über Sumpf der Destillationsvorrichtung wird eine an (Z)-2-Methyl-2-butenitril gegenüber dem Zulaufstrom abgereicherte Mischung erhalten.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft in einer **Ausführungsform III** die Auftrennung von Mischungen, die cis-2-Pentennitril und 3-Pentennitril enthalten.

15

In der Hydrocyanierungsreaktion von 3-Pentennitril zu Adipodinitril entsteht cis-2-Pentennitril, das sich im 3-Pentennitril-Kreislaufstrom aufpegeln kann und somit vorzugsweise aus dem Kreislaufsystem entfernt wird.

20

Das abgetrennte cis-2-Pentennitril kann thermisch oder katalysiert zu dem Wertprodukt 3-Pentennitril isomerisiert werden. Dabei werden Mischungen mit im Wesentlichen trans-2-Pentennitril, trans-3-Pentennitril und nicht umgesetztem cis-2-Pentennitril erhalten. Voraussetzung für die Einbindung dieses Isomerisierungsschrittes in ein integriertes Verfahren zur Herstellung von Adipodinitril ist, dass die Abtrennung von cis-2-Pentennitril aus dieser Mischung wirtschaftlich realisierbar ist.

25

Gemäß Ausführungsform III betrifft die vorliegende Erfindung somit ein Verfahren zur Trennung von Stoffgemischen isomerer Pentennitrile, wobei die Trennung destillativ im Vakuum erfolgt und die Mischung cis-2-Pentennitril und 3-Pentennitril enthält. Diese Mischungen stammen beispielsweise aus einer Umsetzung von 3-Pentennitril mit Cyanwasserstoff an einem Hydrocyanierungskatalysator. Darüber hinaus können diese

30

Mischungen aus der thermischen oder katalysierten Isomerisierung von cis-2-Pentennitril stammen.

35

Der apparative Aufwand und der Energiebedarf zur Abreicherung von cis-2-Pentennitril von 3-Pentennitril ist hoch und wird durch die relative Flüchtigkeit  $\alpha$  bestimmt, definiert als Verhältnis der Dampfdrücke dieser beiden Stoffe, die bei Normaldruck ca. 1,55 beträgt, abgeleitet aus den bekannten Normalsiedepunkten von 400,1 K für cis-2-Pentennitril und 416,8 K für trans-3-Pentennitril. Erfindungsgemäß wurde gefunden, dass die relative Flüchtigkeit von cis-2-Pentennitril und trans-3-Pentennitril bei Drücken unterhalb des Normaldrucks ansteigt.

40

Der Anteil an cis-2-Pentennitril in diesen Mischungen beträgt vorzugsweise 0,1 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 1 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Pentennitrilisomere in der Mischung. Der Anteil an 3-Pentennitril in der Mischung beträgt vorzugsweise 0,1 bis 99,9 Gew.-%, besonders  
5 bevorzugt 1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 2 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Pentennitrilisomere in der Mischung.

Die Trennung der Mischung, die cis-2-Pentennitril und 3-Pentennitril enthält, kann in jeder geeigneten, dem Fachmann bekannten Vorrichtung durchgeführt werden. Für die  
10 Destillation geeignet sind Apparaturen, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4.Ed., Vol. 8, John Wiley & Sons, New York, 1996, Seite 334-348 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen, Füllkörperkolonnen, die auch als Trennwandkolonnen betrieben werden können. Diese Destillationsvorrichtungen sind jeweils mit geeigneten Vorrich-  
15 tungen zur Verdampfung ausgerüstet, wie Fallfilmverdampfer, Dünnschichtverdampfer, Mehrphasenwendelrohrverdampfer, Naturumlaufverdampfer oder Zwangsumlaufent-  
spannungsverdampfer sowie mit Vorrichtungen zur Kondensation des Brüdenstroms ausgerüstet. Die Destillation kann man in mehreren, wie 2 oder 3 Apparaturen, vor-  
zugsweise in einer einzigen Apparatur durchführen. Die Destillation kann zudem ein-  
20 stufig im Sinne einer Teilverdampfung des Zulaufstroms erfolgen.

Die Anzahl der theoretischen Böden in der Destillationskolonne beträgt vorzugsweise 0 bis 100, besonders bevorzugt 1 bis 60, insbesondere 10 bis 40. Das Rücklaufverhältnis  $m(\text{Kopfabzug}) / m(\text{Rücklauf auf Kolonne})$  beträgt vorzugsweise 0,1 bis 500, besonders  
25 bevorzugt 1 bis 200, insbesondere 10 bis 50. Der Zulauf in die Destillationskolonne kann flüssig oder gasförmig erfolgen. Der Zulauf kann auf die gesamte Höhe der Kolonne erfolgen, bevorzugt erfolgt der Zulauf auf die Höhe der Kolonne, die 0 bis 90 %, insbesondere 0 bis 50 %, der Gesamtstufenzahl der Kolonne entspricht, jeweils vom  
Boden der Kolonne an gerechnet

30 Die Trennung gemäß Ausführungsform III erfolgt vorzugsweise bei einem Druck von 0,001 bis 1,0 bar, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,5 bar, insbesondere 0,05 bis 0,2 bar. Die Destillation wird so durchgeführt, dass die Temperatur im Sumpf vorzugsweise 20 bis 200 °C, besonders bevorzugt 30 bis 150 °C, insbesondere 50 bis 100 °C, beträgt.  
35 Die Destillation wird so durchgeführt, dass die Temperatur am Kopf vorzugsweise -15 bis 200 °C, besonders bevorzugt 0 bis 100 °C, insbesondere 20 bis 50 °C, beträgt. In einer besonders bevorzugten Verfahrensweise des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Temperaturbereiche sowohl im Sumpf, als auch am Kopf der Kolonne ein-  
gehalten.

40

An der Destillationseinrichtung wird am Kopf eine an 3-Pentennitril gegenüber dem Zulaufstrom abgereicherte Mischung erhalten. Über Sumpf der Destillationseinrichtung wird eine an cis-2-Pentennitril gegenüber dem Zulaufstrom abgereicherte Mischung erhalten.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft in einer **Ausführungsform IV** die Auftrennung von Mischungen, die 3-Pentennitril und (E)-2-Methyl-2-butennitril enthalten.

10 Während der Herstellung von 3-Pentennitril kann sowohl bei der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien als auch bei der Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril eine geringe Menge (E)-2-Methyl-2-butennitril als Nebenprodukt entstehen, wobei sich die gebildete Menge an (E)-2-Methyl-2-butennitril im Allgemeinen im Produktstrom zusammen mit 3-Pentennitril wiederfindet. Dieser Anteil an (E)-2-Methyl-2-butennitril pegelt sich in den bekannten Verfahren zur Hydrocyanierung von 3-Pentennitril zu Adipodinitril, wie in der  
15 DE-A-102 004 004 683 beschrieben, auf, da in der Hydrocyanierung die Anteile von nicht umgesetztem 3-Pentennitril zusammen mit (E)-2-Methyl-2-butennitril üblicherweise in die Reaktion zurückgeführt werden, wobei sich der Anteil von (E)-2-Methyl-2-butennitril während der Reaktion im Wesentlichen inert verhält und nicht aus dem System entfernt werden kann, solange nicht zusätzliche Maßnahmen zur Ausschleusung  
20 des (E)-2-Methyl-2-butennitrils vorgesehen werden.

Der apparative Aufwand und der Energiebedarf zur Abreicherung von (E)-2-Methyl-2-butennitril aus 3-Pentennitril ist hoch und wird durch die relative Flüchtigkeit  $\alpha$  bestimmt, definiert als Verhältnis der Dampfdrücke dieser beiden Stoffe, die bei Normaldruck ca. 1,19 beträgt, abgeleitet aus den bekannten Normalsiedepunkten von 410,1 K  
25 für (E)-2-Methyl-2-butennitril und 416,8 K für trans-3-Pentennitril. Erfindungsgemäß wurde gefunden, dass die relative Flüchtigkeit von (E)-2-Methyl-2-butennitril und 3-Pentennitril bei Drücken unterhalb des Normaldrucks ansteigt.

30 In den Hydrocyanierungsverfahren von 3-Pentennitril zu Adipodinitril pegelt sich (E)-2-Methyl-2-butennitril demnach gegebenenfalls im 3-Pentennitril-Kreislaufstrom auf. Dieser Kreislaufstrom kann sich als Mischung von Pentennitrilen beispielsweise einerseits aus dem Anteil an Pentennitrilen zusammensetzen, die direkt nach der Hydrocyanierungsreaktion abgetrennt werden. Andererseits können diesem Kreislaufstrom auch  
35 Pentennitrile zugeführt werden, die nach der Abtrennung von Katalysatorbestandteilen im Adipodinitril-haltigen Produktstrom verbleiben und aus diesem Strom zwecks Rückgewinnung abgetrennt werden, wie in der zeitgleich eingereichten DE-A-102 004 004 683 beschrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist gemäß der Ausführungsform IV demnach vorzugsweise für Mischungen bestimmt, die aus einer Umsetzung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff an einem Hydrocyanierungskatalysator oder aus einer Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril oder aus einer Umsetzung von 3-Pentennitril mit Cyanwasserstoff an einem Hydrocyanierungskatalysator stammt.

In diesen Mischungen beträgt der Anteil an 3-Pentennitril vorzugsweise 0,1 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 10 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Pentennitrilisomere in der Mischung. Der Anteil an (E)-2-Methyl-2-butennitril in der Mischung beträgt vorzugsweise 0,1 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 99 Gew.-%, insbesondere 1 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Pentennitrilisomere in der Mischung.

Die Trennung der Mischung, die 3-Pentennitril und (E)-2-Methyl-2-butennitril enthält, kann in jeder geeigneten, dem Fachmann bekannten Vorrichtung durchgeführt werden. Für die Destillation geeignet sind Apparaturen, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4.Ed., Vol. 8, John Wiley & Sons, New York, 1996, Seite 334-348 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen, Füllkörperkolonnen, die auch als Trennwandkolonne betrieben werden können. Diese Destillationsvorrichtungen sind jeweils mit geeigneten Vorrichtungen zur Verdampfung ausgerüstet, wie Fallfilmverdampfer, Dünnschichtverdampfer, Mehrphasenwendelrohrverdampfer, Naturumlaufverdampfer oder Zwangsumlaufentspannungsverdampfer sowie mit Vorrichtungen zur Kondensation des Brudenstroms ausgerüstet. Die Destillation kann man in mehreren, wie 2 oder 3 Apparaturen, vorzugsweise in einer einzigen Apparatur durchführen. Die Destillation kann zudem einstufig im Sinne einer Teilverdampfung des Zulaufstroms erfolgen.

Die Anzahl der theoretischen Böden in der Destillationskolonne beträgt vorzugsweise 0 bis 150, besonders bevorzugt 1 bis 120, insbesondere 10 bis 60. Das Rücklaufverhältnis  $m(\text{Kopfabzug}) / m(\text{Rücklauf auf Kolonne})$  beträgt vorzugsweise 0,1 bis 500, besonders bevorzugt 1 bis 200, insbesondere 10 bis 100. Der Zulauf in die Destillationskolonne kann flüssig oder gasförmig erfolgen. Der Zulauf kann auf eine beliebige Stelle entlang der gesamten Höhe der Kolonne erfolgen, bevorzugt erfolgt der Zulauf auf die Höhe der Kolonne, die 0 bis 90 %, besonders bevorzugt 0 bis 50 %, der Gesamtstufenzahl der Kolonne entspricht, jeweils vom Boden der Kolonne an gerechnet

An der Destillationseinrichtung wird am Kopf eine an 3-Pentennitril gegenüber dem Zulaufstrom abgereicherte Mischung erhalten. Über Sumpf der Destillationseinrichtung wird eine an (E)-2-Methyl-2-butennitril gegenüber dem Zulaufstrom abgereicherte Mischung erhalten.

- Das erfindungsgemäße Verfahren der Trennung von Stoffgemischen isomerer Pentennitrile führt dazu, dass eine Trennung von 2-Methyl-3-butennitril beziehungsweise (E)-2-Methyl-2-butennitril mit jeweils 3-Pentennitril mit wenigen Trennstufen und geringer Energie erfolgen kann. Im Fall der Trennung von 2-Methyl-3-butennitril und (Z)-2-Methyl-2-butennitril sowie im Fall der Trennung von (E)-2-Methyl-2-butennitril und 3-Pentennitril ist die Trennung bzw. An- und Abreicherung überhaupt erst mit technisch realisierbarem Aufwand wirtschaftlich durchführbar.
- Die vorliegende Erfindung wird anhand der vorliegenden Ausführungsbeispiele näher erläutert.

### Ausführungsbeispiele

- Im Folgenden werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

	T3PN	trans-3-Pentennitril
	C3PN	cis-3-Pentennitril
	4PN	4-Pentennitril
20	2M3BN	2-Methyl-3-butennitril
	T2PN	trans-2-Pentennitril
	C2PN	cis-2-Pentennitril
	E2M2BN	(E)-2-Methyl-2-butennitril
	Z2M2BN	(Z)-2-Methyl-2-butennitril
25	VSN	Valeriansäurenitril
	VCH	4-Vinylcyclohexen

#### 1. Mischungen, enthaltend 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril

- Die Trennung erfolgt in einer Destillationskolonne mit Verdampfer, Totalkondensator und Rücklaufteiler. Die Destillationskolonne umfasst 15 theoretische Böden. Das Rücklaufverhältnis  $m(\text{Abzug}) / m(\text{Rücklauf auf Kolonne})$  beträgt 1. Der Zulauf beträgt 10 kg/h zu Stufe 10, gesehen von unten, auf die Destillationskolonne. Der Abzug am Kopf beträgt 5 kg/h.
- Das Gemisch weist folgende Zusammensetzung auf:

Tabelle 1

Bestandteil	Zulauf Gew.-%
T3PN	51
C3PN	1
4PN	1
2M3BN	34
T2PN	1
C2PN	1
E2M2BN	1
Z2M2BN	8
VSN	1
VCH	1

5 Tabelle 2

Beispiel	Druck (bar)	Temperatur Sumpf °C	Temperatur Kopf °C	2M3BN Sumpf Gew.-%	3PN Kopf Gew.-%
1	1.000	140	126	11	23
2	0.500	117	103	10	22
3	0.200	90	77	8	20
4	0.100	73	59	7	18
5	0.050	58	44	6	17
6	0.020	40	26	4	15

- Die Beispiele 1 bis 6 zeigen, dass bei gleichem Rücklaufverhältnis und gleichen Abnahmemengen die Trennung von 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril mit umso höherer Effizienz gelingt, je niedriger der Druck in der Kolonne unterhalb von 1.0 bar eingestellt wird: Bei niedrigerem Druck nimmt der Restgehalt von 2-Methyl-3-butennitril im Sumpf ab und der Restgehalt von trans-3-Pentennitril im Kopf nimmt auch ab.

2: *Mischungen, enthaltend 2-Methyl-3-butennitril und (Z)-2-Methyl-2-butennitril*

- 15 Die Trennung wird in einer Destillationskolonne mit Verdampfer, Totalkondensator und Rücklaufteiler durchgeführt. Die Destillationskolonne weist 15 theoretische Böden auf. Das Rücklaufverhältnis  $m(\text{Abzug}) / m(\text{Rücklauf auf Kolonne})$  ist 50. Der Zulauf in den Verdampfer erfolgt mit 10 kg/h in den Sumpf der Kolonne, der Abzug am Kopf erfolgt mit 0,05 kg/h.

20

Tabelle 3

Bestandteil	Zulauf Gew.-%
T3PN	58
C3PN	1
4PN	1
2M3BN	21
T2PN	0
C2PN	1
E2M2BN	1
Z2M2BN	16
VSN	0
VCH	1

Tabelle 4

Beispiel	Druck (bar)	Temperatur Sumpf °C	Temperatur Kopf °C	2M3BN Kopf Gew.-%	Z2M2BN Kopf Gew.-%
7	1.000	133	119	23	77
8	0.500	110	97	22	77
9	0.200	84	71	21	78
10	0.100	68	55	20	79
11	0.050	53	40	19	80
12	0.020	38	22	17	82

5

Die Beispiele 7 bis 12 zeigen, dass bei gleichem Rücklaufverhältnis und gleichen Abnahmemengen die Trennung von 2-Methyl-3-butennitril und (Z)-2-Methyl-2-butennitril mit umso höherer Effizienz gelingt, je niedriger der Druck in der Kolonne eingestellt wird: Bei niedrigerem Druck nimmt der Restgehalt von 2-Methyl-3-butennitril im Kopf-  
abzug ab und der Gehalt vom abzutrennenden (Z)-2-Methyl-2-butennitril im Kopf nimmt zu.

10

### 3. Mischungen, enthaltend cis-2-Pentennitril und 3-Pentennitril

15

Die Trennung wird in einer Destillationskolonne mit Verdampfer, Totalkondensator und Rücklaufteiler durchgeführt. Die Destillationskolonne hat 15 theoretische Böden. Das Rücklaufverhältnis  $m(\text{Abzug}) / m(\text{Rücklauf auf Kolonne})$  ist 50. Der Zulauf beträgt 10 kg/h auf Stufe 10, gesehen von unten, auf die Destillationskolonne. Der Abzug erfolgt am Kopf mit 0,05 kg/h.

20

Tabelle 5

Bestandteil	Zulauf Gew.-%
T3PN	68
C3PN	3
4PN	5
T2PN	6
C2PN	9
E2M2BN	5
Z2M2BN	0
VSN	5
VCH	1

Tabelle 6

5

Beispiel	Druck (bar)	Temperatur Sumpf °C	Temperatur Kopf °C	T3PN Kopf Gew.-%	C2PN Kopf Gew.-%
13	0.02	46	29	7	86
14	0.05	61	47	10	82
15	0.1	75	63	13	79
16	0.2	92	80	16	75
17	0.5	118	108	20	69
18	1.00	141	132	24	63

Die Beispiele 13 bis 18 zeigen, dass bei gleichem Rücklaufverhältnis und gleichen Abnahmemengen die Trennung von trans-3-Pentennitril und cis-2-Pentennitril mit umso höherer Effizienz gelingt, je niedriger der Druck in der Kolonne eingestellt wird: Bei niedrigerem Druck nimmt der Restgehalt von trans-3-Pentennitril im Kopfabzug ab und der Gehalt vom abzutrennenden cis-2-Pentennitril im Kopf nimmt zu.

#### 4. Mischung, enthaltend 3-Pentennitril und (E)-2-Methyl-2-butennitril

Die Trennung wird in einer Destillationskolonne mit Verdampfer, Totalkondensator und Rücklaufteiler durchgeführt. Die Destillationskolonne hat 40 theoretische Böden. Das Rücklaufverhältnis  $m(\text{Abzug}) / m(\text{Rücklauf auf Kolonne})$  beträgt 50. Der Zulauf erfolgt mit 10 kg/h auf Stufe 5, gesehen von unten, auf die Destillationskolonne. Der Abzug am Kopf erfolgt mit 1,5 kg/h.

20

Tabelle 7

Bestandteil	Zulauf Gew.-%
T3PN	68
C3PN	3
4PN	5
T2PN	6
C2PN	9
E2M2BN	5
Z2M2BN	0
VSN	5
VCH	1

Tabelle 8

Beispiel	Druck (bar)	Temperatur Sumpf °C	Temperatur Kopf °C	E2M2NB Sumpf Gew.-%	E2M2BN Kopf Gew.-%
19	0.02	55	31	1,4	25,5
20	0.05	67	49	1,5	24,7
21	0.1	80	65	1,7	24,0
22	0.2	95	82	1,8	23,3
23	0.5	121	109	1,9	22,6
24	1.00	144	132	1,9	22,4

- 5 Die Beispiele 19 bis 24 zeigen, dass bei gleichem Rücklaufverhältnis und gleichen Abnahmemengen die Trennung von trans-3-Pentennitril und (E)-2-Methyl-2-butennitril mit umso höherer Effizienz gelingt, je niedriger der Druck in der Kolonne eingestellt wird: Bei niedrigerem Druck nimmt der Restgehalt von (E)-2-Methyl-2-butennitril im Sumpf-abzugsstrom ab und nimmt im Kopfabzugsstrom zu.
- 10 Aus Beispielen 1 bis 24 kann nach den allgemein bekannten Prinzipien der Destillation im Umkehrschluss abgeleitet werden, dass für das Erreichen einer geforderten Spezifikation der jeweiligen Pentennitrilisomere im Sumpf und Kopf der Destillationskolonne bei der Ausübung der Destillation im Vakuum weniger Trennstufen und / oder weniger
- 15 Energie nötig ist, als aus der Betrachtung der bekannten Normalsiedepunkte zu erwarten wäre.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Auftrennung von Stoffgemischen isomerer Pentennitrile, bei dem  
mindestens ein Isomer aus dem Gemisch abgereichert wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennung der Stoffgemische isomerer Pentennitrile destillativ  
unter vermindertem Druck erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei  
unterschiedliche Isomere aufgetrennt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischungen  
ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus
  - Mischungen, enthaltend 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril,
  - Mischungen, enthaltend 2-Methyl-3-butennitril und (Z)-2-Methyl-2-butennitril,
  - Mischungen, enthaltend cis-2-Pentennitril und 3-Pentennitril und
  - Mischungen, enthaltend (E)-2-Methyl-2-butennitril und 3-Pentennitril.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die  
Mischung 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril enthält und aus einer Umsetzung  
von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff an einem Hydrocyanierungskatalysator  
stammt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an  
2-Methyl-3-butennitril in der Mischung 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die  
Summe aller Pentennitrilisomere in der Mischung, beträgt und/oder der Anteil an  
3-Pentennitril in der Mischung 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Summe der  
Pentennitrilisomere in der Mischung, beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die  
Mischung 2-Methyl-3-butennitril und (Z)-2-Methyl-2-butennitril enthält und aus einer  
Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril stammt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an  
2-Methyl-3-butennitril in der Mischung 0,1 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Summe  
der Pentennitrilisomere in der Mischung, beträgt und/oder der Anteil an (Z)-2-

Methyl-2-butennitril in der Mischung 0,1 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Pentennitrilisomere in der Mischung, beträgt.

- 5      8.      Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung cis-2-Pentennitril und 3-Pentennitril enthält und aus einer Umsetzung von 3-Pentennitril mit Cyanwasserstoff an einem Hydrocyanierungskatalysator stammt
- 10      9.      Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an cis-2-Pentennitril in der Mischung 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Pentennitrilisomere in der Mischung, beträgt und/oder der Anteil an 3-Pentennitril in der Mischung 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Pentennitrilisomere in der Mischung, beträgt.
- 15      10.      Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung (E)-2-Methyl-2-butennitril und 3-Pentennitril enthält und aus einer Umsetzung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff an einem Hydrocyanierungskatalysator oder aus der Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril oder aus einer Umsetzung von 3-Pentennitril mit Cyanwasserstoff an einem Hydrocyanierungskatalysator stammt
- 20
- 25      11.      Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an 3-Pentennitril in der Mischung 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Pentennitrilisomere in der Mischung, beträgt und/oder der Anteil an (E)-2-Methyl-2-butennitril in der Mischung 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Pentennitrilisomere in der Mischung, beträgt.

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C253/34 C07C255/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/26698 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; JUNGKAMP, TIM; KUNSMANN-KEITEL, DAGMAR, PASCA) 4 April 2002 (2002-04-04) cited in the application abstract page 2, line 39 - page 3, line 6	1-11
A	US 3 865 865 A (MUSSEY ET AL) 11 February 1975 (1975-02-11) cited in the application abstract	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 June 2005

Date of mailing of the international search report

08/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Molina de Alba, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/000726

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0226698	A	04-04-2002	DE 10049265 A1	11-04-2002
			AU 8991901 A	08-04-2002
			BR 0114273 A	26-08-2003
			CA 2423564 A1	24-03-2003
			CN 1461295 A	10-12-2003
			WO 0226698 A1	04-04-2002
			EP 1324978 A1	09-07-2003
			JP 2004509942 T	02-04-2004
			MX PA03001668 A	04-06-2003
			TW 527340 B	11-04-2003
			US 2004039221 A1	26-02-2004
<hr/>				
US 3865865	A	11-02-1975	BE 811013 A1	14-08-1974
			DE 2406832 A1	22-08-1974
			FR 2217319 A1	06-09-1974
			JP 49102618 A	27-09-1974
			NL 7402144 A	19-08-1974
<hr/>				

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07C253/34 C07C255/07

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/26698 A (BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; JUNGKAMP, TIM; KUNSMANN-KEITEL, DAGMAR, PASCA) 4. April 2002 (2002-04-04) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 2, Zeile 39 - Seite 3, Zeile 6	1-11
A	US 3 865 865 A (MUSSER ET AL) 11. Februar 1975 (1975-02-11) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1-11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Juni 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/07/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Molina de Alba, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000726

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0226698	A	04-04-2002	DE 10049265 A1 11-04-2002
			AU 8991901 A 08-04-2002
			BR 0114273 A 26-08-2003
			CA 2423564 A1 24-03-2003
			CN 1461295 A 10-12-2003
			WO 0226698 A1 04-04-2002
			EP 1324978 A1 09-07-2003
			JP 2004509942 T 02-04-2004
			MX PA03001668 A 04-06-2003
			TW 527340 B 11-04-2003
			US 2004039221 A1 26-02-2004
US 3865865	A	11-02-1975	BE 811013 A1 14-08-1974
			DE 2406832 A1 22-08-1974
			FR 2217319 A1 06-09-1974
			JP 49102618 A 27-09-1974
			NL 7402144 A 19-08-1974